

=> [s de3705639/pn  
L3 1 DE3705639/PN]

=> [d ab

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AB EP 280362 A UPAB: 19930923

The thin-film heating element has a temp-stable, electrically insulating substrate with an applied doped, conductive metal oxide layer. This has compensating impurity atmos respectively provided by a donator and an acceptor, the doping level of the two differing by not more than 10 per cent, with a doping conc of up to 10 atom per cent.

Pref. the substrate comprises a ceramic glass coated with a SnO<sub>2</sub> layer in which the acceptor element is In, B or Al and the donator element is Sb or F. The acceptor and donator elements pref. both have a doping conc of between 3 and 5 atom per cent.

USE - Electric heating element in electric toaster, cooking hob etc.

0/0

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 05 639 A 1**

⑤ Int. Cl. 4:  
**H 05 B 3/12**

⑳ Aktenzeichen: P 37 05 639.5  
㉑ Anmeldetag: 21. 2. 87  
㉒ Offenlegungstag: 1. 9. 88

㉓ Anmelder:

Philips Patentverwaltung GmbH, 2000 Hamburg, DE

㉔ Erfinder:

Auding, Hans; Frank, Günter, Dipl.-Phys.; Köstlin,  
Heiner, Dr.rer.nat.; Vitt, Bruno, Dr.rer.nat., 5100  
Aachen, DE

㉕ Dünnschicht-Heizelement

Dünnschicht-Heizelement, bestehend aus einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen Metalloxidschicht und Anschlußelektroden, wobei die Metalloxidschicht mit etwa gleichen Mengen einander paarweise kompensierender Fremdatome aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und je mindestens einem Donatoren bildenden Element in einer Menge bis zu je 10 Atom-% dotiert ist.

DE 37 05 639 A 1

DE 37 05 639 A 1

## Beschreibung

1. Dünnschicht-Heizelement bestehend aus einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen Metalloxidschicht und Anschlußelektroden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metalloxidschicht mit etwa gleichen Mengen einander paarweise kompensierender Fremdatome aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und je mindestens einem Donatoren bildenden Element in einer Menge bis zu je 10 Atom% dotiert ist.
2. Heizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht eine  $\text{SnO}_2$ -Schicht ist.
3. Heizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht eine  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schicht ist.
4. Heizelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Indium, Bor und/oder Aluminium als Akzeptoren bildendem(bildenden) Element(en) dotiert ist.
5. Heizelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Antimon und/oder Fluor als Donatoren bildendem(bildenden) Element(en) dotiert ist.
6. Heizelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Zink als Akzeptoren bildendem Element dotiert ist.
7. Heizelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit Zinn als Donatoren bildendem Element dotiert ist.
8. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit mindestens je einem Akzeptoren und Donatoren bildenden Element in einer Menge von jeweils 1 bis 10 Atom% dotiert ist.
9. Heizelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht mit mindestens je einem Akzeptoren und Donatoren bildenden Element in einer Menge von jeweils 3 bis 5 Atom% dotiert ist.
10. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschicht durch Pyrolyse einer die am Schichtaufbau beteiligten Elemente enthaltenden Lösung hergestellt ist.
11. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Hartglas besteht.
12. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Quarzglas besteht.
13. Heizelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Glaskeramik besteht.
14. Verwendung des Heizelementes nach den Ansprüchen 1 bis 13 als Heizscheibe für Brotröster, Heiz- oder Kochplatten, Warmhalteplatten, Tischbacköfen, Bügeleisen oder heizbare Thermoskannen.
15. Verwendung rohrförmiger Heizelemente nach den Ansprüchen 1 bis 13 als Wärmetauscher für Durchlauferhitzer, Kaffeemaschinen, Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Raumluftheizgeräte oder Haartrockner.
16. Verwendung stabförmiger oder rohrförmiger Heizelemente nach den Ansprüchen 1 bis 13 als

5 Die Erfindung betrifft ein Dünnschicht-Heizelement bestehend aus einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat mit einer dünnen, elektrisch leitfähigen Metalloxidschicht und Anschlußelektroden.

Es ist bekannt, z.B. aus US-PS 31 08 019, daß elektrisch leitfähige, dünne Metalloxidschichten auf einem temperaturstabilen, elektrisch isolierenden Substrat als Widerstandsheizungen in zu beheizenden Vorrichtungen wie z.B. beheizte Glasscheiben (z.B. Autoscheiben oder Warmhalteplatten oder ähnliche Vorrichtungen) eingesetzt werden, wobei diese dünnen Schichten als Beheizungen in einem Temperaturbereich bis zu  $500^\circ\text{C}$  einsetzbar sind.

Hierzu werden Glas- oder Keramiksubstrate in einem pyrolytischen Prozeß aus Lösungen beschichtet, die z.B. die Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Nitrate, Oxalate oder Acetate von Zinn, Indium, Cadmium, Zinn und Antimon, Zinn und Indium oder Zinn und Cadmium mit oder ohne Dotierstoffzusatz wie Zinn, Eisen, Kupfer oder Chrom enthalten. Die durch pyrolytische Abscheidung gebildeten Schichten selbst bestehen dann aus dem(den) entsprechenden Metalloxid(en).

Für gewisse Anwendungszwecke ist es erwünscht, Dünnschicht-Heizelemente einzusetzen, die höhere Oberflächentemperaturen als  $500^\circ\text{C}$  erreichen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Dünnschicht-Heizelement zu schaffen, das bis zu Temperaturen von über  $600^\circ\text{C}$  stabil ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metalloxidschicht mit etwa gleichen Mengen einander paarweise kompensierender Fremdatome aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und je mindestens einem Donatoren bildenden Element in einer Menge bis zu je 10 Atom% dotiert ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß mit dünnen, elektrisch leitfähigen Metalloxidschichten auf entsprechend temperaturstabilen Substraten Oberflächentemperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  bei Leistungsdichten von mehr als  $10\text{ W/cm}^2$ , entsprechend Stromdichten von mehr als  $1000\text{ A/cm}^2$  mit einem niedrigen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes  $\alpha \leq 3 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$  erreicht werden können, wenn die Metalloxidschichten mit sowohl relativ hohen als auch etwa gleichen Mengen einander paarweise kompensierender Fremdatome aus je mindestens einem Akzeptoren bildenden Element und mindestens einem Donatoren bildenden Element dotiert sind. Die relativ hohe Dotierung führt zu einer erniedrigten Elektronenbeweglichkeit und damit zu relativ hohen Widerstandswerten. Der niedrige positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes und seine Temperaturstabilität der erfindungsgemäßen Schichten wird auf die paarweise Kompensation der Akzeptoren und Donatoren bildenden Elemente zurückgeführt.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung werden als Metalloxidschichten  $\text{SnO}_2$ -Schichten oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Hartglas-, Quarzglas- oder Glaskeramik-Substraten für den Aufbau des Heizelementes eingesetzt. Die Metalloxidschichten sind nicht unabhängig vom Substrat zu betrachten, wobei insbesondere die thermische Stabilität, der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substratmaterials und auch eine mögliche Diffusion von Fremdstoffen aus dem Substrat in die Metalloxidschicht eine Rolle spielen.

Insofern ist es ein überraschendes Ergebnis der der Herstellung der vorliegenden Heizelemente zugrundeliegenden Versuche, daß sich Quarzgläser und Glaskeramiken mit ihren extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{0/1000} \approx 0,5$  bzw.  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) für eine Beschichtung mit dotierten  $\text{SnO}_2$ - oder  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten ( $\alpha \approx 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) als ebenso geeignete Substrate erwiesen haben, wie z.B. Hartgläser mit einem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha \approx 3$  bis  $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß Heizelemente geschaffen sind, die schlagartig aus- und eingeschaltet werden können, die wegen ihrer geringen Wärmekapazität nach relativ kurzer Dauer ( $\approx 4$  bis  $5$  min) bereits ihre Endtemperatur erreicht haben, und die nach Abschalten der Stromversorgung ebenso schnell abkühlen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die erfindungsgemäßen Metalloxidschichten optisch klar, streufrei, schlierenfrei und rißfrei sind und eine hohe Transparenz aufweisen. Diese Eigenschaften der erfindungsgemäßen Metalloxidschichten wirken sich besonders vorteilhaft aus, wenn transparente Substrate eingesetzt werden; so kann z.B. ein Brotröster mit transparenten Heizscheiben ausgerüstet werden, bei dem die Bräunung des Röstgutes leicht visuell kontrolliert werden kann.

Bei Dauerstandsversuchen hat sich erwiesen, daß die erfindungsgemäßen Heizelemente unveränderte Eigenschaften über mehrere 1000 Betriebsstunden und Schaltzyklen an Luft beibehalten. Dies betrifft auch großflächige Heizelemente von mehr als  $1 \text{ dm}^2$ .

Ein weiterer Vorteil ist, daß der Flächenwiderstand der erfindungsgemäßen Schichten so gewählt werden kann, daß sie nach Anbringen von Elektroden, z.B. Metallschichtelektroden, direkt an Netzspannung betrieben werden können.

Es ist somit zur Erzielung eines angepaßten elektrischen Widerstandes nicht notwendig, die Schicht z.B. in Mäanderstruktur herzustellen, was technologisch aufwendig ist und obendrein das Risiko birgt, daß bei Anwendungen einer Betriebsspannung von  $220 \text{ V}$  elektrische Überschläge auftreten können.

Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Erfindung in ihrer Wirkungsweise erläutert.

Erfindungsgemäße Schichten wurden durch Sprühpolylyse aus einer Lösung hergestellt. Hierzu wurden in einer Lösung aus  $100 \text{ ml SnCl}_4$  in  $500 \text{ ml}$  Butylacetat  $9,6 \text{ g SbCl}_3$  und  $9,3 \text{ g InCl}_3$  als Dotierstoffe gelöst. Dieser Dotierstoffzusatz entspricht einer Dotierung von  $4,5$  Atom% Sb und  $4,5$  Atom% In.

$\text{SnO}_2$ -Schichten mit einer Dichte an freien Ladungsträgern von  $N \approx 6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  wurden durch Aufsprühen der oben genannten Lösung als feines Aerosol auf etwa  $500^\circ\text{C}$  heiße Substrate einer Abmessung von  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  aus einem Hartglas, wie es unter den Warenzeichen Pyrex oder Tempax im Handel erhältlich ist, aufgesprüht. Die Schichten hatten eine Schichtdicke von  $0,1 \mu\text{m}$  und nach einem Temperprozeß (Formierprozeß) an Luft bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  über eine Dauer von  $1 \text{ h}$  einen Flächenwiderstand von  $160 \Omega$ . Der tatsächliche Endwiderstand der erfindungsgemäßen Schichten, ausgedrückt als Flächenwiderstand  $R = \rho/d$  ( $\rho$  = spezifischer Widerstand der Metalloxidschicht,  $d$  = Schichtdicke), wird durch geeignete Wahl der Dotierstoffe und der Schichtdicke festgelegt. Die im Rahmen der Erfindung hergestellten Metalloxidschichten weisen Flächenwiderstände zwischen etwa  $20$  und  $500 \Omega$  auf bei Schichtdicken im Bereich von  $0,05$  bis  $0,5 \mu\text{m}$ .

Mit dem wie oben beschrieben hergestellten be-

schichteten Substrat wurde nach Anbringen von Metallschichtelektroden, z.B. aus Silber, ein transparenter Brotröster gebaut. Die Bräunung von Brotscheiben war bei einer Oberflächentemperatur von  $520^\circ\text{C}$  nach etwa  $3$  min zu beobachten.

Mit der oben angegebenen Lösung zur Herstellung von dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden weiterhin Substrate einer Abmessung von  $15 \times 15 \text{ cm}^2$  aus Glaskeramik mit  $\text{SnO}_2$ -Schichten einer Dicke von  $0,3 \mu\text{m}$  beschichtet. Diese Schichten hatten, ebenfalls nach einem Formierungsprozeß bei einer Temperatur von  $\approx 600^\circ\text{C}$  über eine Dauer von  $1 \text{ h}$  einen stabilen Flächenwiderstand von  $\approx 60 \Omega$ . An den so beschichteten Substraten wurden ebenfalls Metallschichtelektroden angebracht und aus diesen Heizelementen wurden elektrisch beheizte Kochplatten gebaut, die bei einer Netzspannung von  $220 \text{ V}$  mit einer Leistung von  $800 \text{ W}$  mit einer Oberflächentemperatur von  $600^\circ\text{C}$  betrieben wurden. Nach einem 200-maligen An- und Abschaltzyklus war der elektrische Widerstand der Schichten unverändert. Dieses Heizelement war auch bei einer Leistung von  $1,1 \text{ kW}$  noch betriebsfähig.

Zur Herstellung dotierter  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Schichten wurde eine Lösung, bestehend aus  $15 \text{ g InCl}_3$ ,  $1,4 \text{ g SnCl}_4$  und  $0,7 \text{ g ZnCl}_2$ , gelöst in  $100 \text{ ml}$  Butylacetat, nach dem oben beschriebenen Verfahren pyrolytisch auf Hartglas- und Quarzglassubstraten aufgebracht.

Hier wurden nach einem Temperprozeß bei einer Temperatur von  $\approx 600^\circ\text{C}$  über eine Dauer von  $1 \text{ h}$  Flächenwiderstände im Bereich von  $20$  bis  $500 \Omega$  bei Schichtdicken von  $0,1$  bis  $0,4 \mu\text{m}$  erreicht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es z.B. auch möglich, Quarzglasrohre, Quarzglasstäbe oder Quarzglasplatten mit den erfindungsgemäßen Metalloxidschichten zu versehen. Quarzglasrohre lassen sich z.B. als Wärmetauscher in Durchlauferhitzern, in Kaffeemaschinen oder allgemein als Wärmetauscher in professionellen Anwendungen einsetzen.

Während auf Glaskeramik-Substraten ein Dauerbetrieb der Heizelemente bis zur Rekristallisationstemperatur von etwa  $700^\circ\text{C}$  möglich ist, lassen sich auf Quarzglasrohren, Quarzglasstäben oder Quarzglasplatten Betriebstemperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  realisieren.

Beispielsweise wurde eine  $1 \text{ dm}^2$  große Quarzglasplatte mit einem Flächenwiderstand von  $R = 37 \Omega$  über eine Dauer von  $1000 \text{ h}$  bei dieser Temperatur betrieben.

Heizelemente mit plattenförmigen Substraten lassen sich als Heizscheiben für Brotröster, Heiz- oder Kochplatten, Warmhalteplatten, Tischbacköfen, Bügeleisen, als Bodenheizung in heizbaren Thermoskannen oder ähnlichen Vorrichtungen verwenden.

Heizelemente mit rohrförmigen Substraten lassen sich als Wärmetauscher für Durchlauferhitzer, Kaffeemaschinen, Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen, Wäschetrockner, Raumluftheizgeräte, Haartrockner oder ähnliche Vorrichtungen verwenden.

Heizelemente mit stabförmigen oder rohrförmigen Substraten lassen sich beispielsweise als Infrarotstrahler oder Strahlungsöfen verwenden.

- Leerseite -